Termodinámica

Simon Casassus Astronomía, Universidad de Chile
http://www.das.uchile.cl/∼simon

I Entropía

II Sistemas Termodinámicos

III Física Estadística

Parte I

Entropía

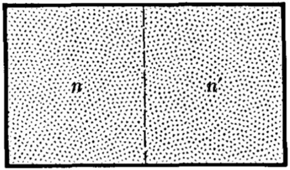
Plan

1. **Probabilidades y física**
   - Cambios irreversibles
   - Calor y temperatura
   - Ensemble Estadístico
   - Distribuciones binomial y Gaussiana
2. **Entropía**
   - Estados de un sistema macroscópico
   - Interacción termal y entropía
3. **Parámetros termodinámicos**
   - Temperature absoluta
   - Calor y trabajo
   - Entropía y funciones de estado
   - Comentarios
4. **Leyes de la termodinámica y equilibrio**
   - Procesos cuasiestáticos
   - Leyes de la termodinámica
   - Condiciones de equilibrio
   - Número de partículas variables
   - Transformadas de Legendre
   - Relaciones termodinámicas

Plan

1.1- Cambios irreversibles
fuente: Reif

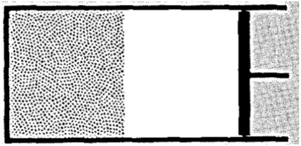
- Def.: Un sistema está en equilibrio cuando su estado macroscópico no cambia en el tiempo.
- Ejemplo: consideramos un volumen con una partición imaginaria, y donde f_1 y f_2 son las fracciones del número de partículas a ambos lados. f_1 y f_2 describen el estado macro del sistema. Hay 2^N combinaciones posibles de como distribuir N particulas entre los dos lados. Para $N = 10^{23}$, la frecuencia en que $f_2 = 0$ es $2^{-N} \sim 10^{-22}$.



$n + n' = N$

1.1- Cambios irreversibles

- Podemos forzar una situación en que todas las partículas están en 1, pero el gas tiende a ocupar todo el volumen porque es la configuración mas probable.



- $\Rightarrow$ Un sistema aislado y en equilibrio se encuentra en el estado macroscópico correspondiente a la configuración microscópica mas frecuente.
- En el ejemplo, asignos una variable s_i a cada partícula, con $s_i = 1$ si i está al lado izquierdo, y $s_i = 0$ si no, entonces la configuración microscópica es $\{s_i\}_{i=1}^{N}$. $f_1 = \frac{1}{2}$ corresponde a la config. microscópica mas frecuene.

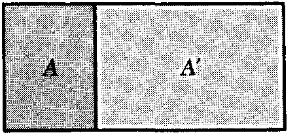
1.1- Cambios irreversibles

- Siguiendo con el ejemplo, el número de partículas en un volumen reducido $V_\circ$ es $\langle NV_\circ/V \rangle$, y en promedio cada partícula ocupa un volumen $v_1 = V/N$.
- De la misma manera, si la energía total es E, la situación mas probable es que esta energía se distribuya uniformemente entra las partículas, de manera que la energía promedio por partícula $\langle \epsilon \rangle = E/N$ también es la energía mas frecuente por partícula (por oposición, por ejemplo, a que la mitad de las partículas se queden con 0 energía y el resto con $2E/N$).

Plan

1. **Probabilidades y física**
   - Cambios irreversibles
   - Calor y temperatura
   - Ensemble Estadístico
   - Distribuciones binomial y Gaussiana
2. **Entropía**
   - Estados de un sistema macroscópico
   - Interacción termal y entropía
3. **Parámetros termodinámicos**
   - Temperature absoluta
   - Calor y trabajo
   - Entropía y funciones de estado
   - Comentarios
4. **Leyes de la termodinámica y equilibrio**
   - Procesos cuasiestáticos
   - Leyes de la termodinámica
   - Condiciones de equilibrio
   - Número de partículas variables
   - Transformadas de Legendre
   - Relaciones termodinámicas

1.2- Calor y temperatura



- Consideramos dos sistemas A y A' en contacto, de manera que el conjunto A^* es un sistema aislado.
- Las moléculas de A y A' pueden intercambiar energía a través de la partición.
- La configuración microscópica mas frecuente de A^* es cuando la energía total está distribuida igualmente entre todas las partículas de A^* $\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon' \rangle$.
- Si inicialmente $\langle \epsilon \rangle \neq \langle \epsilon' \rangle$, llegamos a equilibrio con $E'_f + E_f = E'_i + E_i$.
- Definimos el calor Q como la cantidad total de energía cinética microscópica intercambiada,

$$Q \equiv E_f - E_i = \Delta U, \quad Q' \equiv E'_f - E'_i = \Delta U'. \qquad (1)$$

1.2- Calor y temperatura

- Si $\langle \epsilon > \epsilon' \rangle \ \rightarrow$, $\Delta E < 0$, calza con definición empírica de temperatura $\Rightarrow T \propto \langle \epsilon \rangle$, i.e.

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT. \tag{2}$$

- Tarea: Reif problemas 1.9 a 1.13, Cap 6 Feyman I.

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

1.3- Ensemble Estadístico

- Podemos definir un conjunto grande de $\mathcal{N}$ subsistemas de un sistema A, llamado “ensemble”. Alternativamente podemos considerar $\mathcal{N}$ realizaciones imaginarias de A en un ensemble de sistemas A, o el mismo sistema A observado en N tiempos distintos.
- Un experimento en un sistema A puede tener α resultados mutuamente exclusivos. La probabilidad de que ocurra el resultado r, con $r = 1, \cdots, \alpha$, es

$$P_r = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}}, \tag{3}$$

  en que hemos ejecutado el experimento en $\mathcal{N}$ copias de A y obtenido $\mathcal{N}_r$ resultados r.

1.3- Ensemble Estadístico

- Para dos experimentos distintos, con resultados $r = 1, \cdots, \alpha$, y $s = 1, \cdots, \beta$,

$$P(r \text{ o } s) = P_r + P_s. \tag{4}$$

- Si r y s son estadísticamente independientes,

$$P(r \text{ y } s) = P_r P_s. \tag{5}$$

1.3- Ensemble Estadístico- Valores medios

- Consideramos una variable aleatoria u que puede tener valores $u_1, \cdots, u_\alpha$ como resultados de un experimento.
- Valor medio (o valor esperado):

$$\langle u \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r u_r, \tag{6}$$

y para una función de u,

$$\langle f(u) \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r). \tag{7}$$

- Si u y v son independientes,

$$\langle f(u) g(v) \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_r g(u_r) P_s g(v_s) = \langle f(u) \rangle \langle g(v) \rangle \tag{8}$$

- La dispersión mide las desviaciones típica en torno al valor medio:

$$\sigma(u) = \sqrt{\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle}. \tag{9}$$

Plan

1.4- Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins
Fuente: Feynman II, 34+35

- Para fijar ideas, consideramos un ejemplo práctico: la distribución de momentos magnéticos microscópicos. Existen 3 tipos de propiedades magnéticas:
  - Materiales diamagnéticos: no poseen dipolos magnéticos $\vec{\mu}$ permanentes. Su acoplamiento con $\vec{B}$ es débil. Ejemplos: vidrio, cobre, o agua.
  - Materiales paramagnéticos: tienen dipolos magnéticos $\vec{\mu}$ permanentes. Su acoplamiento con $\vec{B}$ es más fuerte que en el diamagnétismo. Ejemplos: oxígeno, titanio.
  - Materiales ferromagnéticos: tienen dipolos permanentes con comportamiento colectivo ordenado. Su acoplamiento con $\vec{B}$ es el más fuerte. Ejemplos: Fe, Co, Ni.

La mayoría de los materiales tienen algún tipo de acoplamiento magnético...

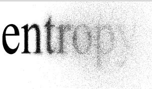
https://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic-levitation/

1.4-Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins

- Para corrientes macroscópicas cerradas,
  $U = -\vec{m} \cdot \vec{B}$,
  con $\vec{m} = I\vec{S}$ momento dipolar magnético.
- Para entender las propiedades magnéticas de la materia estudiaremos el orígen de los dipolos microscópicos.
- En el átomo de Bohr los e- tienen órbitas circulares, con velocidad v.
- La intensidad de corriente en este circuito es $-e\frac{v}{2\pi r}$.
- El dipolo microscópico $\vec{\mu}$ correspondiente a esta corriente es

$$\mu = -e\frac{v}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{e}{2}\frac{mvr}{m} \Rightarrow \boxed{\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}},$$

  en que $\vec{L}$ es el momentum angular orbital.
- Resulta de mecánica cuántica que $L_z = n\hbar$, con $\hbar = \frac{1}{2\pi}$ 6,62 10^{-34} J s.



1.4-Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins

- Protones, neutrones y electrones giran en torno a un eje propio. A esta rotación se le llama *spin*, como la Tierra tiene *spin*.
- El momento magnético asociado es

$$\vec{\mu} = 2{,}002319 \frac{q}{2m} \vec{S}, \text{ con } S_z = \frac{n\hbar}{2}, \text{ y } n = \pm 1.$$

- Notar que si bien el neutrón no tiene carga neta, si tiene $\vec{\mu}$ ($\sim$ como si tuviese una carga negativa).
- En general ponemos

$$\vec{\mu} = g \frac{q}{2m} \vec{L},$$

en que g es el factor de Landé: $g = 1$ para mov. orbital, $g \approx 2$ para spin.

1.4-Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins

- Para un átomo polielectrónico, se suman vectorialmente los momentos de cada constituyente del átomo. Por ejemplo, si $\sum \vec{L}_i = 0$ y $\sum_i \vec{S}_i = \vec{S}$ con $s = \frac{1}{2}$, y si se anula el spin nuclear, el momentum angular total del átomo es como el spin de un solo electrón.
- Energía de interacción con $\vec{B}$: $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \Rightarrow$ los átomos tendrán tendencia a acercarse a regiones de alto $\vec{B}$, y alinearse $\vec{\mu} \parallel \vec{B}$.
- Describimos el estado del sistema con su magnetización $\vec{M} = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \vec{\mu}_i$.
- Debido a la excitación térmica, los momentum magnéticos no alcanzarán un orden perfecto. Pero podemos usar física estadística para estimar el valor esperado y la dispersión de $\vec{M}$.

1.4- Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins

- Supongamos que en presencia de un campo $\vec{B}$, un spin tiene probabilidad $P(\uparrow) = p$, y $P(\downarrow) = q = 1 - p$.
- La probabilidad de una configuración particular con n spins $\uparrow$ y m spins $\downarrow$ es $P_1(n, m) = p^n q^m$. Pero existen $C_N(n)$ tales configuraciones, de manera de la probabilidad total de observar n spins $\uparrow$ es $P(n) = C_N(n) p^n q^m$.
- $C_N(n)$ es el número de maneras de seleccionar n spins $\uparrow$ en N átomos (i.e., es el número de maneras de distribuir n bolitas en N cajas, cabiendo 1 bolita por caja).
- Unos argumentos simples permiten concluir que $C_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, o sea

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^m, \text{ distribución binomial.} \tag{10}$$

1.4- Distribuciones binomial y Gaussiana Ejemplo: sistema de spins

- La magnetización del sistema de N spins idénticos es $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$, y en componente $\hat{z} \parallel \vec{B}$, $M_z = n\mu_\circ - m\mu_\circ = (2n - N)\mu_\circ$.
- La probabilidad asociada a un estado de magnetización es $P(n)$.
- tarea: se demuestra que $\langle \mu \rangle = p\mu_\circ$, $\langle M \rangle = Np\mu_\circ$, y $\sigma^2(M) = \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = Npq\mu_\circ^2$. Ayuda: convencerse que si $n = \sum_{i=1}^N \alpha_i$, con $\alpha_i = 0, 1$, y $P(\alpha = 1) = p$, entonces

$$\langle n \rangle = \sum_{\prod_i^N r_i} \prod_{i=1}^{N} P_i(\alpha_i = \alpha_i(r_i)) \sum_i \alpha_i = \sum_i \langle \alpha_i \rangle, \qquad (11)$$

en que los $r_i = 0, 1$ rotulan el estado de cada α_i.

1.4- Distribuciones binomial y Gaussiana

- Siguiendo con el sistema de spins, con $M = (2n - N)\mu_\circ$ y $P(M) = P(n)$, si $N \gg 1$ definimos la densidad de probabilidad de M $\mathcal{P}$:

$$\mathcal{P}(M)dM = P(M)\frac{dM}{2\mu_\circ}, \tag{12}$$

donde $\frac{dM}{2\mu_\circ}$ es el número de valores discretos de M en dM.

- La probabilidad que $M \in [M, M + dM]$ es $\mathcal{P}dM$.
- Valor medio para distribución continua:

$$\langle f(u)\rangle = \int \mathcal{P}(u)f(u)du. \tag{13}$$

1.4- Distribuciones binomial y Gaussiana

- Usando la fórmula de Stirling, se demuestra (tarea) que si $N \gg 1$, la distribución binomial es muy angosta en torno al valor máximo $\bar{n} = Np$, y

$$P(n) = P(\bar{n}) \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2Npq}\right), \tag{14}$$

en que normalizamos $\int P(n)dn = 1$, y $P(\bar{n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$.

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

Plan

2.1- Estados de un sistema macroscópico- Niveles cuánticos
Fuente: Reif 3

- 1 partícula en un pozo de potencial infinito:

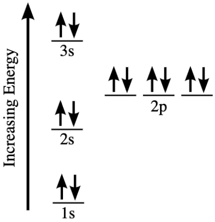
$$1\mathrm{D} \longrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2 n^2}{L^2}, \tag{15}$$

$$3\mathrm{D} \longrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}\underbrace{\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)}_{n^2}. \tag{16}$$

- Atomo de hidrógeno:

$$E_n = -13{,}6\mathrm{eV}\frac{1}{n^2}, \text{ con } n \text{ número cuántico principal.} \tag{17}$$

- En un átomo en general con Z electrones se llenan las capas electrónicas.



2.1- Estados de un sistema macroscópico- Número de estados accesibles a 1 partícula

- $\Phi(E)$: # de estados con energía $< E$.
- $\Omega(E)$: # de estados con energías entre E y $E + dE$.

$$\Omega(E) = \Phi(E + dE) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} dE. \tag{18}$$

- Pozo 1D:

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar}\sqrt{2mE}. \tag{19}$$

- Pozo 3D:

$$\Phi(E) = \frac{1}{8}(\frac{4}{3}\pi n^3) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2mE)^{\frac{3}{2}}. \tag{20}$$

2.1- Estados de un sistema macroscópico- Número de estados accesibles para un gas ideal

- Energía gas ideal:

$$E = \underbrace{f}_{\#\text{ de grados de libertad}} \overbrace{\langle \epsilon \rangle}^{\text{promedio por grado de libertad}} . \tag{21}$$

- Como cada partícula es independiente de las otras,

$$\Phi(E) = \Phi(\langle \epsilon \rangle)^f . \tag{22}$$

- De Ec. 19,

$$\Phi(\langle \epsilon \rangle) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{2m\langle \epsilon \rangle} \propto \langle \epsilon \rangle^{\frac{1}{2}} . \tag{23}$$

- $\longrightarrow$ Para el gas ideal completo,

$$\Phi(E) \propto \left(\frac{E}{f} \right)^{\frac{f}{2}} . \tag{24}$$

2.1- Estados de un sistema macroscópico- Aproximación clásica

- Podemos aproximar a un continuo de niveles de energía si

$$\Delta E \ll kT, \tag{25}$$

donde ΔE es la separación típica entre niveles cuánticos.

- Además el principio de incerteza de Heisenberg en posición-momentum,

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \tag{26}$$

relaciona la precisión con la que se puede medir q y p.

- De la dualidad onda-partícula $p = h/\lambda$, donde λ es la longitud de onda asociada a la partícula. Típicamente Δp es un porcentaje de p, y ponemos $\Delta p \lesssim p$. Entonces en el mejor de los casos $\Delta q \sim \lambda$.

2.1- Estados de un sistema macroscópico- Aproximación clásica

- Podemos pasar a un tratamiento corpuscular si la distancia típica entre moléculas $s \gg \Delta q$, o sea si

$$s \gg \lambda. \tag{27}$$

- Recuperamos el resultado de Ec. 19 en el espacio de fase (q, p) para 1 solo grado de libertad: el número de celdas independientes $\Delta q \times \Delta p$, con $p < \sqrt{2mE}$, es

$$\Phi(E = \frac{p^2}{2m}) = \frac{L}{\Delta q}\frac{p}{\Delta p} = \frac{L}{\hbar}\sqrt{2mE}. \tag{28}$$

Plan

2.2- Interacción termal y entropía

- Consideramos un sistema aislado A^* compuesto de dos subsistemas A y A' que solo pueden intercambiar calor: sus parámetros externos estan fijos.

$$E + E' = E^* \ = \text{Cte.} \tag{29}$$

- Teorema: Si todos los estados accesibles a un sistema aislado tienen igual probabilidad, el sistema está en equilibrio.
- Demo: $\langle f \rangle = \sum_{r=1}^{N} P_r f_r$, con $P_r = 1/N \rightarrow \langle f \rangle$ no depende de t.
- El siguiente corolario es postulado: Los estados accesibles a un sistema aislado y en equilibrio son igualmente probables.

2.2- Interacción termal y entropía

- La probabilidad asociada a una cierta energía para $A \subset A^*$ es

$$P(E) = \mathcal{P}\Delta E = \frac{\Omega^*(E)}{\omega_{\text{Total}}} = \frac{d\Phi}{dE}\frac{\Delta E}{\omega_{\text{Total}}}, \text{ donde} \tag{30}$$

  - $P(E)$ es la probabilidad de que $E \in [E, E + \Delta E]$ para A,
  - $\Delta E \sim \sigma$ es el ancho de la densidad de probabilidad en energía $\mathcal{P}$, y
  - ω_{Total} es el número total de estados accesibles a A^* contando todas las energías E posibles para A, tal que $E + E' = E^*$.

2.2- Interacción termal y entropía

- Los sistemas A y A' son esencialmente independientes, incluso si interactúan térmicamente, porque solo las partículas en la interfaz participan de la interacción. El estado que ocupan la gran mayoría de las partículas de A no depende del estado particular que ocupan la mayoría de las partículas de A':

$$\Omega^*(E) = \Omega(E)\Omega'(\overbrace{E^* - E}^{E'}). \tag{31}$$

- Entonces,

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^* - E), \text{ con } C \text{ constante}, \tag{32}$$

y $\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0$ da $E_{\max}$, la energía más probable.

2.2- Interacción termal y entropía

- Equivalentemente podemos maximizar $\ln(P(E))$ para obtener $E_{\max}$:

$$\frac{\partial \ln(P(E))}{\partial E} = \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} + \frac{\partial \ln(\Omega'(E'))}{\partial E} = 0, \tag{33}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} = \frac{\partial \ln(\Omega'(E'))}{\partial E'}, \tag{34}$$

$$\Rightarrow \quad \beta = \beta' \;\; \text{si } \beta \equiv \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E}. \tag{35}$$

- La condición que da $E_{\max}$ se puede entonces escribir $\beta = \beta'$.

2.2- Interacción termal y entropía

- Por ejemplo, para un gas ideal vimos (Ec. 24) que $\Phi(E) \propto \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f}{2}}$, entonces de Ec.18,

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} dE \propto \frac{f}{2} \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f-2}{2}} dE \approx \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f}{2}} dE, \tag{36}$$

y $\Omega(E) \propto E^{\frac{f}{2}}$, donde E es la energía por sobre el nivel fundamental.

- En este caso

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} = \frac{f}{2} \frac{1}{E}. \tag{37}$$

- Recordando que $E/f = \frac{1}{2} kT$ es la energía media por grado de libertad, concluimos que

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{38}$$

2.2- Interacción termal y entropía

- Definición:

$$S^* \equiv k \ln(\Omega^*), \quad \text{entropía de un sitema aislado.} \tag{39}$$

- Maximizar $P(E)$ es equivalente a maximizar $S^*(E)$:

$$\frac{\partial \ln(P(E))}{\partial E} = 0 \;\Leftrightarrow\; \frac{\partial \ln(\Omega^*(E))}{\partial E} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = 0. \tag{40}$$

- Como vimos, de $\Omega^*(E) = \Omega(E)\Omega'(E^* - E)$, extremar S^* da la condición $\beta = \beta'$.
- Falta entonces identificar β en general.

2.2- Interacción termal y entropía

- Para identificar β en general recurrimos a la estadística de Boltzmann, es decir cuando $A \ll A^*$. En ese caso, la probabilidad de encontrar a A en una estado r con energía E_r es

$$P_r = \frac{\Omega^*(E = E_r, E' = E^* - E)}{\omega^*_{\mathrm{Total}}} \propto \Omega'(E^* - E_r). \qquad (41)$$

- Expandimos $\ln(P_r)$ con $E_r \ll E^*$:

$$\ln(P_r) = \ln(\Omega'(E^*)) - \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega')}{\partial E'}}_{\beta'} E_r. \qquad (42)$$

- Con la igualdad $\beta = \beta'$, llegamos entonces a

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \qquad (43)$$

2.2- Interacción termal y entropía

- El promedio de energía para cada uno de los grados de libertad (cuánticos) de una partícula es

$$\langle\epsilon\rangle = \sum P_r\epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} = -\frac{\partial \ln(\sum_r P_r)}{\partial\beta} \equiv \frac{1}{2}kT. \tag{44}$$

- Se suele definir la función partición $Z = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r}$ para reescribir Ec. 44:

$$\langle\epsilon\rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial\beta} \equiv \frac{1}{2}kT. \tag{45}$$

- La equivalencia en Ecs. 44 y 45 deriva de la definición de temperatura, pero también la podemos confirmar en casos particulares. Por ejemplo, para el poso infinito 1-D, para altas temperaturas se puede aproximar $\sum_{n=1}^{\infty} \longrightarrow \int_{n=0}^{\infty} dn$, y concluir (tarea) que $Z \approx \sqrt{\pi}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}\right)^{-1/2}\beta^{-1/2}$ y que $\beta = \frac{1}{kT}$.

2.2- Interacción termal y entropía

- Como la energía promedio por grado de libertad es $\langle \epsilon \rangle = \frac{E}{f} = \frac{1}{2} kT$,

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \tag{46}$$

- Vemos que en una interacción térmica

$$\begin{aligned} A(T_i, E_i) &\longrightarrow A(T_f, E_f), \\ A'(T_i', E_i') &\longrightarrow A'(T_f', E_f'), \end{aligned}$$

con $T_f = T_f'$ en equilibrio, si $E_f > E_i$ entonces de $\frac{\partial T}{\partial E} > 0$, $T_f > T_i$.

- $\Rightarrow$ En una interacción termal el sistema con mas alta T entrega calor al de mas baja temperatura.
- Adoptamos $\boxed{\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial S}{\partial E}}$ en general.

2.2- Interacción termal y entropía

- ¿Cómo cambia S en una interacción termal?
- Consideramos $E_i \longrightarrow E_f = E_i + \delta Q$, con $\delta Q \ll E$, en que elegimos nivel fundamental con energía 0.
- Si no cambian los parámetros externos, de manera que $\Omega_f(E) = \Omega_i(E)$,

$$\begin{aligned} S_f = k\ln(\Omega(E+\delta(Q))) &\approx k\ln(\Omega(E)) + \delta Q \frac{\partial k \ln(\Omega(E))}{\partial E} \\ &= S_i + \beta k \delta Q. \end{aligned} \tag{47}$$

- Entonces el cambio de entropía asociado a un intercambio térmico δQ es

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{48}$$

2.2- Interacción termal y entropía- sistemas no aislados

- En el caso en que la energía total del sistema puede variar, es decir en el caso del subsistema $A \subset A^*$, consideramos el número de estados con $E \in [E, E + dE]$, $\Omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} dE$.
- Vimos en Sec. 1 que la función distribución $\mathcal{P}(E)$ es muy angosta en torno a $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT$, y la normalización $\int d\mathcal{P}(E) = 1$ se puede escribir

$$\mathcal{P}(\langle E \rangle)\Delta E = 1, \tag{49}$$

donde $\mathcal{P}(\langle E \rangle) = p(\langle E \rangle)\frac{d\Phi(E)}{dE}$, ΔE es el ancho definido por Ec. 49, y $p(\langle E \rangle)$ es la probabilidad de encontrar al sistema A en un estado con energía $\langle E \rangle$.

- Para sistemas no-aislados, también tenemos $S = k \ln(\Omega)$, con $\Omega = \frac{d\Phi(E)}{dE} \Delta E$, y usando Ec. 49, $S = -k \ln(p(\langle E \rangle))$.

2.2- Interacción termal y entropía

- Usando estadística de Botlzmann, i.e. $p(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$, también se puede reescribir $S = -k \ln(p(\langle E \rangle))$:

$$\ln(p(\langle E \rangle)) = -\ln(Z) - \beta \langle E \rangle = \langle -\ln(Z) - \beta E \rangle = \langle \ln(p(E)) \rangle. \tag{50}$$

- Entonces, en general si un sistema está a una temperatura fija T por contacto con otro sistema mas grande,

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} p_n \ln(p_n). \tag{51}$$

Plan

Plan

3.1- Temperature absoluta

fuente: Reif, cap. 5.

- En resumen, de consideraciones estadísticas vimos que

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{1}{k}\frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}. \tag{52}$$

- Ahora formalizamos estas cantidades.
- Termómetro: sistema que interactúa solo térmicamente y para el cual existe un parámetro θ que varía significantemente cuando el sistema pierde o gana energía.
- Se puede calibrar el parámetro θ usando $T = PV/Nk$, por ejemplo.
- Escala de temperatura: el punto triple del agua corresponde a $P_t = 610{,}6\,\text{Pa}$, y $T_t = 273{,}16\,\text{K}$.

3.1- Temperature absoluta

- Para un gas ideal, usando $\Omega \propto (E - E_\circ)^{f/2}$, donde $E_\circ$ es la energía del nivel fundamental del gas, tenemos

$$\beta = \frac{f}{2(E - E_\circ)} = \frac{1}{kT}. \tag{53}$$

- Entonces, en el cero absoluto, cuando $T \to 0$, tenemos $E \to E_\circ$.
- También $S \to 0$, ya que hay 1 solo estado accesible al sistema (el nivel fundamental).

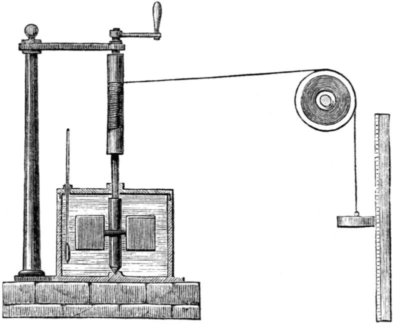
Plan

3.2- Calor y trabajo- Trabajo

- Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q. \quad (54)$$

- Para medir trabajo usamos por ejemplo el dispositivo de Joule, con $\Delta E = E_f - E_i = W = mgh$. Conociendo W podemos medir $E(T)$.



- Una forma de trabajo para procesos infinitesimales es $dW = -PdV$.

3.2- Calor y trabajo- Calor

- Para medir calor, consideramos dos sistemas A y B en contacto con una pared diátermica, en que los parámetros macros de B no cambian (o sea $W = 0$ para B).
- Equipamos A de un termómetro, y le inyectamos energía en forma de trabajo, o sea $\Delta E_A = W$.
- Con el termómetro medimos ΔE_A, y conocemos W de manera que la conservación de la energía para el sistema total $A + B$ da el calor entregado a B:

$$Q = W - \Delta E_A. \tag{55}$$

3.2- Calor y trabajo

- Definición capacidad calórica C_y:

$$C_y \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_y , \tag{56}$$

  donde δQ es el calor recibido por el sistema, dT es el consecuente aumento de temperatura, e y es algún parámetro macro del sistema que se mantiene constante.

- Calor específico:

$$c_y \equiv \frac{C_y}{n}, \tag{57}$$

  donde n es el número de moles o el número de partículas en el sistema.

- Si los parámetros externos (i.e. el volumen) se mantienen fijos, entonces $\delta W = 0$, y

$$C_y = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_y = \left.\frac{dE}{dT}\right|_y = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_y . \tag{58}$$

3.2- Calor y trabajo

- Por ejemplo, a volumen constante,

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V . \tag{59}$$

- Para el gas ideal en un recipente a volumen constante,

$$C_V = \frac{3}{2} N k. \tag{60}$$

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

3.3- Entropía y funciones de estado

- Consideramos un sitema A que solo interactúa con un reservorio. Vimos que el cambio de entropía de A que conlleva un pequeño intercambio de calor δQ es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_x(T)\frac{dT}{T}, \qquad (61)$$

  y para darse este proceso es necesario que la temperatura del reservorio suba a $T + dT$.
- Vemos entonces que $S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} C_x(T)\frac{dT}{T}$.
- Si C_x es constante, entonces

$$S_b - S_a = C_x \ln\left(\frac{T_b}{T_a}\right). \qquad (62)$$

- Vemos que para que dS y ΔS en Ecs. 61 y 62 sean finitos, es necesario que $\lim_{T\to 0} C_x(T) = 0$.

3.3- Entropía y funciones de estado- Ejemplo: calor específico de los sólidos

- Concluimos que la equipartición de la energía, con $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad, no sirve cuando $T \to 0$.
- Ejemplo: Calor específico de los sólidos (Einstein 1905, ver cátedra).
  - Física clásica: $C_V = 3Nk$. Vemos que $\lim_{T\to 0} C_V \neq 0$.
  - Física cuántica:

$$C_V = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(-1 + e^{\frac{\hbar\omega}{kT}})^2}. \tag{63}$$

Vemos que $\lim_{T\to 0} C_V = 0$, y que $\lim_{T\to\infty} C_V = 3Nk$.

3.3- Entropía y funciones de estado

- Los parámetros macroscópicos $\{x_i\}_{i=1}^{\nu}$ que determinan completamente el estado macroscópico de un sistema termodinámico se llaman 'funciones de estados'.
- Las ecuaciones que relacionan las variables de estados son las ecuaciones de estados.
- Un cambio infinitesimal en una función de estado $y(\{x_i\}_{i=1}^{\nu})$ se escribe

$$dy = \sum_i \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i. \tag{64}$$

- dy es un diferencial exacto. En cambio, δQ y δW no son diferenciales de funciones de estados de un sistema, dependen del proceso mientras que dy solo dependen del estado inicial y del estado final.
- En 3D, una manera de verificar si $\sum f_i dx_i$ es un diferencial exacto es comprobar que $\vec{\nabla} \times \vec{f} = 0$.

3.3- Entropía y funciones de estado

- Se distinguen dos tipos de funciones de estados. Consideramos un sistema A compuesto de dos subsistemas A_1 y A_2.
  - y intensivo: $y = y_1 = y_2$. Ejemplo: T, P, c_V.
  - y extensivo: $y = y_1 + y_2$. Ejemplo: V, E, N, C_V.
- Los parámetros intensivos no dependen del tamaño del sistema (# de partículas), mientras que los parámetros extensivos son proporcionales al tamaño.

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

3.4- Comentarios- Entropía y la flecha de tiempo

- Universo en su conjunto no está en equilibrio. Es un systema cerrado? Interactúa con la métrica?
- Leyes de la mecánica son invariantes antes $t \leftrightarrow -t$, pero en sistemas estadísticos una inversión de t dejaría S en un mínimo, en lugar de un máximo.
- Flecha de tiempo tiene que ver con expansión del universo? Tiene que ver con el colapso del paquete de ondas?
- Clausius 1865: Ley de aumento de S.
- Boltzmann 1870s, explicación estadística: "Si en un instante la entropia de un sistema cerrado no tiene un valor máximo, entonces en un tiempo posterior su entropía aumentará.". $\Rightarrow$ Flecha de tiempo e irreversibilidad.

3.4- Comentarios- Connección informática

fuente: Apuntes Victor Fuenzalidad

- Cómo definir una función que mida desorden, dado información sobre las probabilidades asociadas a los estados del sistema? Queremos una función aditiva, i.e. que se puedan sumar los desordenes, y que no sea negativa.
- Una función que cumple con estos requisitos es $f(x) = -K\ln(x)$, donde $f(x)$ sería el desorden asociado al estado x con probabilidad x, y K es alguna constante > 0.
- Si Ω estados posibles, promediamos para obtener la función incerteza total:

$$I = -K \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(x_i). \tag{65}$$

- Si $K = 1/\ln(2)$, obtenemos la entropía de Shannon, con unidad de “bits”.

Plan

Plan

4.1- Procesos cuasiestáticos

- Para un proceso cuasiestático, $dS = \delta Q/T$. Si además el proceso es adiabático, $\delta Q = 0$, y $dS = 0$.
- Consideremos por ejemplo la expansión de un gas ideal en un recipiente adiabático.
  - Primero consideramos el proceso ‘brusco’: simplemente retiramos una partición de manera que el gas llene todo el volumen. Como $S = k\ln(\Omega)$ y $\Omega \propto V^N E^{3N/2}$ (ver Ec. 36). , $\Delta S = kN\ln(2)$ si $V_2 = 2V_1$.
  - En el proceso ‘lento’, expandimos el volumen con un pistón igualando la presión del gas, es decir solo aplicamos trabajo. Como $dE = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV$, mientras que $dS = 0$. En la expansión el sistema pierde energía.
- En un proceso cuasiestático y adiabático no cambia S, y por lo tanto Ω es constante: la ocupación de los niveles cuánticos no cambia.

4.1- Procesos cuasiestáticos

- Formalicemos el cálculo de dS en general, con $S = k\ln(\Omega)$. Consideramos $S(E, \{x_i\})$ en que los $\{x_i\}$ son parámetros externos, y en general $E(\{x_i\})$ mientras que los parámetros x_i son independientes entre ellos.
- Recordemos que $\Omega = \frac{d\Phi}{dE}\Delta E$, con $\Delta\mathcal{P}|_{\max} = 1$, y $\mathcal{P}(E) = \frac{d\Phi}{dE}$ ya que todos los estados son igualmente probables.
- Aplicando la regla de la cadena,

$$d\ln(\Omega) = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}\left(dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i\right). \tag{66}$$

- Entonces

$$dS = \frac{1}{T}\left(dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i\right). \tag{67}$$

- Identificamos $-dW = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i$, de manera que $dE = TdS + dW$, con $dW = -PdV$ si $x_i = V$ (o sea en este caso $\frac{\partial E}{\partial x_i} = P$).

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

4.2- Leyes de la termodinámica

1. Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q$$

2. En un cambio de estado de un sistema aislado la entropía siempre aumenta

$$\Delta S \geq 0.$$

   Para un proceso infinitesimal, $dS = \delta Q/T$.

3. Cero absoluto:

$$T \to 0, \;\; S \to 0$$

4. Entropía absoluta:

$$S = k \ln(\Omega)$$

Plan

1. **Probabilidades y física**
   - Cambios irreversibles
   - Calor y temperatura
   - Ensemble Estadístico
   - Distribuciones binomial y Gaussiana
2. **Entropía**
   - Estados de un sistema macroscópico
   - Interacción termal y entropía
3. **Parámetros termodinámicos**
   - Temperature absoluta
   - Calor y trabajo
   - Entropía y funciones de estado
   - Comentarios
4. **Leyes de la termodinámica y equilibrio**
   - Procesos cuasiestáticos
   - Leyes de la termodinámica
   - Condiciones de equilibrio
   - Número de partículas variables
   - Transformadas de Legendre
   - Relaciones termodinámicas

4.3- Condiciones de equilibrio- Entropía máxima vs. energía mínima

- Estudiamos el equilibrio de un sistema A compuesto por los subsistemas A_1 y A_2, que interactúan mecánicamente y termalmente (es decir están separados por una pared diatérmica y móvil, como un pistón).
- El equilibrio corresponde al máximo de entropía para el sistema aislado A: $dS = dS_1 + dS_2 = 0$. Con energía total $E = E_1 + E_2$ y volumen total $V = V_1 + V_2$ constantes, expandimos $dE = TdS - PdV$ para concluir que $dS = 0$ corresponde a $T_1 = T_2$ y $P_1 = P_2$ (tarea).
- Llegamos a las mismas condiciones de equilibrio si consideramos energía mínima, $dE = 0$, con entropía total $S = S_1 + S_2$ y volumen total V constantes.
- ¿Por qué energía mínima y no máxima? Supongamos que E no es mínima en equilibrio. Podríamos extraer trabajo del sistema, y devolverlo en calor, manteniendo E Cte pero aumentando $S \Rightarrow$ contradicción con S máx.

4.3- Condiciones de equilibrio- Entropía máxima vs. energía mínima

- Alternativamente, consideramos el caso en que A_1 y A_2 intercambian $dE_1 = -dE_2$, pero $dE_1 = \delta W_1$, mientras que $dE_2 = \delta W_2 + \delta Q_2$ (Greiner p84-85).
- Suponemos que $dE_2 = -\delta W_1 > 0$, o sea $\delta Q_2 = -\epsilon \delta W_1$. Una fraccción de δW_1 se pierde en roce interno a A_2, es decir una fracción del trabajo entregado a A_2 se disipa en calor.
- Como $\delta Q_1 = 0$, dS_1=0, y $dS_1 + dS_2 > 0$.
- $\Rightarrow$ el proceso sigue espontámente hasta que A_1 ya no pueda entregar más trabajo, o sea cuando haya llegado al mínimo de energía.

Plan

entropy

4.4- Número de partículas variables

- La energía de un gas depende del número de partículas. En general, el 'potencial químico' μ es el cambio de energía asociado a incrementar en 1 el # de particulas a entropía y volumen constantes, o sea

$$\mu = \left.\frac{\partial E}{\partial N}\right|_{S,V}. \tag{68}$$

- Para el diferencial exacto de energía, tenemos

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \tag{69}$$

4.4- Número de partículas variables

- El equilibrio termodinámico entre dos sistemas A_1 y A_2 que pueden intercambiar calor, trabajo, y partículas, con $A = A_1 + A_2$ aislado, esta dado por $dS = dS_1 + dS_2 = 0$, lo que implica que $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ y $\mu_1 = \mu_2$.
- Para lograr el equilibrio, hay un aumento de entropía $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$, y manteniendo $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ constantes,

$$d(S_1 + S_2) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1, \quad (70)$$

si $\mu_1 > \mu_2$, vemos que $dS \geq 0$ requiere que $dN_1 \leq 0$, y las partículas fluyen de una región de alto potencial a regiones de bajo potencial.

Plan

Probabilidades y física
Cambios irreversibles
Calor y temperatura
Ensemble Estadístico
Distribuciones binomial y Gaussiana
Entropía
Estados de un sistema macroscópico
Interacción termal y entropía
Parámetros termodinámicos
Temperature absoluta
Calor y trabajo
Entropía y funciones de estado
Comentarios
Leyes de la termodinámica y equilibrio
Procesos cuasiestáticos
Leyes de la termodinámica
Condiciones de equilibrio
Número de partículas variables
Transformadas de Legendre
Relaciones termodinámicas

4.5- Transformadas de Legendre

- Para un función $f(x)$, $df = f'(x)dx \equiv pdx$.
- Con $g = f - xp$, $dg = pdx - xdp - pdx = -xdp$, y pasamos a una descripción en términos de p.
- g es la transformada de Legendre de f en p.

4.5- Transformadas de Legendre- Entalpía

- La entalpía es $H = E + PV$, con $dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP$.
- $\Rightarrow H(S, P)$, pasamos de una descripción en V a una descripción en P.
- Condición de equilibrio para un sistema A en interacción adiabática con reservorio de presión A_r: $dS = 0$, $dP = 0$, $\Rightarrow dH = 0$.
- Otra manera de ver la entalpía como el potencial a minimizar para el equilibrio adiabático a P cte es que la energía total del sistema conjunto $A + A_r$ es constante, i.e. $d(E + E_r) = 0$:

$$\begin{aligned} d(E + E_r) = 0 = \\ dE - P_r dV_r = dE + P_r dV = d(E + P_r V) = dH, \end{aligned} \quad (71)$$

donde usamos que $V + V_r =$Cte.

4.5- Transformadas de Legendre- Entalpía

- Si agregamos calor δQ a un sistema, su variación de energía es $dE = \delta Q - PdV$, y

$$dH = d(E + PV) = \delta Q - PdV + d(PV) = \delta Q - PdV + PdV = \delta Q \text{ a } P \text{ constante.} \quad (72)$$

- En un proceso adiabático a P constante H se conserva (ej.: reacciones químicas en la atmosfera).
- La capacidad calórica a P constante es

$$C_p = \left.\frac{\delta Q}{dT}\right|_P = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_P \quad (73)$$

- Ejemplo: entalpía del gas ideal (ver ejercicio 5.7 Reif). Consideramos un gas idel, con ecuaciones de estados $PV = NkT$ y $E = \frac{3}{2}NkT$, sometido a presión constante, por ejemplo con un pistón vertical con presión debida al peso de una masa.
- Tenemos $H = E + PV = \frac{5}{2}NkT$, y $C_P = \frac{5}{2}NkT > C_V = \frac{3}{2}NkT$.

4.5- Transformadas de Legendre- Energía libre de Helmholtz

- La energía libre es $F = E - TS$, $\Rightarrow$

$$dF = -SdT - PdV. \tag{74}$$

- Las condiciones de equilibrio para un sistema A en contacto con A_r, un reservorio de T (o sea a T contante), y con V constante, corresponden a $dF = 0$.
- Alternativamente, la energía del sistema conjunto A+A_r es constante:

$$0 = d(E + E_r) = dE + T_r dS_r, \tag{75}$$

y maximizando la entropía total, $d(S + S_r) = 0$, tenemos

$$dE - T_r dS = 0 \ \Rightarrow \ dF = 0. \tag{76}$$

- tarea: demostrar que $F = kT \ln Z$, con $Z = \sum_r \exp(-\beta E_r)$, en que la suma cubre todos los estados del sistema A.

- La energía libre de Gibbs es $G = E - TS + PV$, $\Rightarrow$

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP. \quad (77)$$

- Vemos que $dG = 0$ a T y P constantes.
- En términos de un sistema A interactuando con un reservorio A_r de temperatura y presión,

$$\begin{aligned} & d(E + E_r) = 0 \\ = & dE - T_r dS + P_r dV = TdS - T_r dS - PdV + P_r dV = 0, \end{aligned} \quad (78)$$

donde usamos $dE_r = T_r dS_r - P_r dV_r$, $dS_r = -dS$, y $d(V + V_r) = 0$.

4.5- Transformadas de Legendre- Gran potencial

- Para el gran potencial, $\Omega = E - TS + \mu N$,

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \tag{79}$$

- $d\Omega = 0$ para un sistema en contacto con reservorio de T y partículas (equivalente a $\mu = \mu_r$).
- Para el sistema conjunto, sin intercambio de trabajo, y con $N + N_r$ constante.

$$\begin{aligned} & d(E + E_r) = 0 \\ = & dE + T_r dS_r + \mu_r dN_r = TdS - T_r dS + \mu dN - \mu_r dN = 0 \end{aligned} \tag{80}$$

Plan

4.6- Relaciones termodinámicas- Relación de Euler

- Consideramos que una función es homogénea de orden n si

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \cdots, x_N). \quad (81)$$

- Ej. $f(x, y, z) = xy^2 + z^3 - 6x^4/y$ es homogénea de orden 3.
- Teorema:

$$nf(x_1, \cdots, x_N) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \cdots + x_N \frac{\partial f}{\partial x_N}. \quad (82)$$

- Demo: diferenciar Ec. 81 con $\frac{\partial}{\partial \lambda}$ y tomar $\lambda = 1$.

4.6- Relaciones termodinámicas- Relación de Gibbs-Duhem

- Aplicación a la termodinámica: Las cantidades extensivas son homogenéas de orden 1,

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N). \tag{83}$$

- De la relación de Euler, tenemos

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS - PV + \mu N. \tag{84}$$

- Una consecuencia es la relación de Gibbs-Duhem. Diferenciamos Ec. 83, i.e. expandimos dE, y comparamos con $dE = TdS - PdV + \mu dN$, para concluir que (tarea):

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \tag{85}$$

- Gibbs-Duhem implica que (T, P, μ) no son independientes.

4.6- Relaciones termodinámicas- Transformaciones de variables

- También se suelen usar las 'relaciones de Maxwell' (de la termodinámica) para transformar variables.
- Ejemplo 1, energía:

$$dE = \begin{cases} TdS & -PdV & +\mu dN \\ \frac{\partial E}{\partial S}\Big|_{V,N} dS & + \frac{\partial E}{\partial V}\Big|_{S,N} dV & + \frac{\partial E}{\partial N}\Big|_{S,V} dN \end{cases}, \qquad (86)$$

Las derivadas cruzadas son iguales, por ejemplo

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial S}\Big|_{V,N}\right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\Big|_{S,N}\right)_{V,N}, \qquad (87)$$

y entonces tenemos una relación de Maxwell:

$$\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{S,N} = \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_{V,N}, \qquad (88)$$

entropy

4.6- Relaciones termodinámicas- Transformaciones de variables

- Aplicación: relación general entre C_P y C_V (ver Callen, ejercicio 7.3.2).